

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-512345

(43) 公表日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 29/18  
5/02

識別記号

庁内整理番号

0274-2J  
0272-2J

F I

G 0 1 N 29/18  
5/02

A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-525449  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)2月20日  
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)10月21日  
(86) 国際出願番号 PCT/FR96/00267  
(87) 国際公開番号 WO96/26435  
(87) 国際公開日 平成8年(1996)8月29日  
(31) 優先権主張番号 95/01971  
(32) 優先日 1995年2月21日  
(33) 優先権主張国 フランス (FR)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 トムソン・シーエスエフ  
フランス国, 75008 パリ, プールバール オースマン 173番地  
(72) 発明者 リプスキエ ジャン・フランソワ  
フランス国, 92402 クールブボワ セデ,  
ボワト ポスタル 329 (番地なし) トムソン・シーエスエフ エスセーバイ内  
(74) 代理人 弁理士 山本 恵一

(54) 【発明の名称】 高選択性化学センサ

(57) 【要約】

本発明は、音波トランスデューサと、「分子フィンガープリント」材料と称される感応層とを備えている高選択性化学センサに関する。これは、立体及び官能配置が、分子及び/又はイオン種を捕獲するために特に適した空洞を有するマクロ多孔性の架橋材料である。

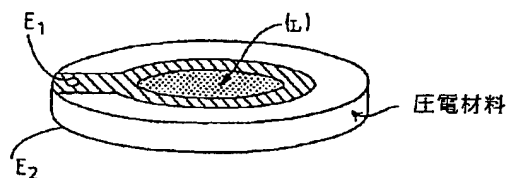


FIG.1

Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

1. 音波トランスデューサ及び感応層(L)を備えており、種Gについて選択的な化学センサにおいて、感応層は、立体及び官能配置が空洞内の種Gを捕獲するために特に適した空洞を有するマクロ多孔性の架橋分子フィンガープリント材料からなることを特徴とする化学センサ。

2. 前記分子フィンガープリント材料は、化学構造が前記種Gと類似又は同一である種G'の存在する中で架橋できる1つ又はそれ以上のモノマを備える組成の重合によって得られた、高度に架橋された有機ポリマであることを特徴とする請求項1に記載の化学センサ。

3. 前記種G'は、分子、イオン又は所与の化学量論の分子及び／若しくはイオンの組み合わせであることを特徴とする請求項1又は2に記載の化学センサ。

4. 前記トランスデューサは、2つの電極間に挿入された圧電材料を備える容積音波トランスデューサであり、前記電極の少なくとも1つが、前記感応層で覆われていることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の化学センサ。

5. 前記トランスデューサは、その上に2つの組み合うすだれ電極が配置された圧電材料を備えており、かつ前記感応層がデポジットされた表面(S)によって分離されている表面波トランスデューサであることを特徴とする請求項

1から3のいずれか1項に記載の化学センサ。

6. 前記圧電材料の薄膜を備えており、前記感応層がラム波タイプの音波を発生するように該膜の表面にデポジットされていることを特徴とする請求項5に記載の化学センサ。

7. 前記トランスデューサは、前記感応層(L)と前記圧電材料との間に、前記音波が閉じ込められる中間層(L1)を備えていることを特徴とする請求項5に記載の化学センサ。

8. 前記感応層(L)と前記トランスデューサとの間に位置しており、該感応層と該トランスデューサとの間の強い化学相互作用の生成を保証する中間層(L2)を備えていることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の化学センサ。

9. Xが可加水分解族であり、Rが前記架橋ポリマを得るために用いられた前記モノマと反応することができる基を有する非可加水分解有機族であるとする、前記層(L2)は一般式 $R_nSiX_{n-4}$ のシランを備えており、該層(L2)は圧電基板に対する前記層(L)の接着性を増進することを特徴とする請求項8に記載の化学センサ。

10. R及びR'が前記架橋ポリマを得るために用いられる前記モノマと反応することができる基を有する非可加水分解有機族であるとする、前記層(L2)はRSH又は $RS-SR'$ のタイプの化合物を備えており、該層(L2)は金属電極に対する前記層(L)の接着性を増進するこ

とを特徴とする請求項8に記載の化学センサ。

11. 請求項2から10のいずれか1項による化学センサと、音波トランスデューサ及び前記層(L)と同じく高度に架橋されたポリマからなるが、種(G')なしに得られる層(L')を備えた化学センサとの組み合わせを備えることを特徴とする化学センサ。

12. 前記音波の伝搬を可能にする基板(S)の表面にあって、

- ・基板の第1の領域(A1)を遊離して残す第1のマスクの作用を通して、分子フィンガープリント材料(I)の第1の構成部分を生成することと、
- ・基板の第2の領域(A2)を遊離して残す第2のマスクの作用を通して、ゲージ分子のない架橋された材料(II)の第2の構成部分を生成することと、
- ・音波誘発及び／又は受け取りの手段の各領域(A1、A2)を一方の側に生成することと

を含むことを特徴とする請求項11に記載のセンサの製造方法。

13. a) フォトリソグラフィ用の第1の樹脂層(R1)、金属層(M1)及びフォトリソグラフィ用の第2の樹脂層(R2)を交番させて前記音波の伝搬ができる基板(S)上に用意する段階と、

b) 第1の領域(A1)内の前記第2の樹脂層を除去する段階と、

c) 前記第1の領域(A1)内の前記金属層をエッチング

する段階と、

d) 前記第1の領域(A1)内の前記第1の樹脂層と、前記第2の樹脂層の可能性のある残りとをアタックする段階と、

e) 前記第1の樹脂層のアタック中に前記第1の領域内の前記基板を露光する段階と、

f) 前記第1の領域内の基板上における、分子フィンガープリント材料からなる第1の構成部分(I)を用意する段階と、

g) 第3の樹脂層(R3)を用意する段階と、

h) 第2の領域(A2)内の前記第3の樹脂層(R3)を除去する段階と、

i) 前記第2の領域(A2)内の金属層をエッチングする段階と、

j) 前記第2の領域内の第1の樹脂層と、前記第3の樹脂層の可能性のある残りとをアタックする段階と、

k) 前記第1の樹脂層のアタック中に前記第2の領域内の基板を露光する段階と、

l) 前記第2の領域内の基板上における、ゲージ分子なしに架橋された材料からなる第2の構成部分(II)を用意する段階と、

m) 前記金属層(M1)及び前記第1の樹脂層(R1)を除去する段階と

を含むことを特徴とする請求項11に記載のセンサの製造方法。

14. 前記第2の構成部分(II)が、前記第1の構成部分(I)と組成が同じ材料からなるが、ゲージ分子なしに重合されかつ架橋されることを特徴とする請求項12又は13に記載の方法。

15. 前記基板の前記領域(A1、A2)内に少なくとも1つの音波を誘発する手段を生成する追加の段階を含むことを特徴とする請求項13に記載の方法。

16. 各領域(A1、A2)の一方の側において、音波の誘発/受け取りの手段の生成を提供することを特徴とする請求項15に記載の方法。

17. 各領域(A1、A2)の一方の側において、導電電極(SE1、SE2、SE1、SE2)の生成を提供することを特徴とする請求項16に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 高選択性化学センサ

本発明の分野は、化学センサの分野、特に所与の培地内の（被検体としても公知の）特有の化学種の存在を報告することができる高選択性化学センサの分野である。

一般に、化学センサは、多少の可逆性及び選択性の被検体を結合することができる感応層と、被検体の結合中に物理化学的パラメータの変化を通常電気的な信号に変換する役割のトランスデューサとからなる。センサの感応性は、検出の低い限界によって規定される。即ち、識別可能な信号を誘発する被検体の最小の量又は濃度がノイズに関係する。センサの選択性は、培地内に存在するかもしれない別の化学種から、被検体を区別するためのその能力に対応する。従って、非常に選択的なセンサは、同じ濃度において、被検体の存在によって誘発された信号が別の化学種によって誘発された信号よりも強くなる。この分野で遭遇する主な難点の1つは、感応性と高選択性との両方のセンサを用意することである。このような化学センサは、特に、公害及び毒剤の定性的及び定量的な検出に、又は化学若しくは製薬工業のプロセス制御か生物学的診断などに選択的に適用されてもよい。

現在のところ、化学センサは、プロテイン（酵素、抗体

）、核酸（DNA若しくはRNA）又は全微生物のような生物学的起源の分子を含む感応層を用いて、極端に感応的なものが存在する。このようなセンサの主な欠点は、センサの動作及び記憶状態をかなり限定し、センサの寿命を大いに減少するという過度のもろさにある。更に、このようなセンサの開発及び製造のコストは、一般に非常に高い。

生物分子と同様に、感応層に用いられ得る、もろさの小さい人工有機分子もある。これら分子は、特にクラウンエーテル、クリプタンド、カーセランド、スフェランド、ポリシクロファン又はシクロデキストリンである。一般にこれら分子の3次元構造は空洞を有する。この空洞のサイズ及び電子密度分布は、それらに含まれる特有の化学種が、外部培地に関して安定した自分自身を知ることができ

る。しかしながら、これらの「主」分子の合成は、特に複雑であり、非常に少ない収量となる。更に、望ましい被検体の認識に適した空洞を、常に構成することはできない。最後にこれらの分子は、直接用いられることができないが、トランスデューサの表面に化学的に付着されるか、又は被検体に透過できるポリママトリックスに組み入れられるかのどちらか一方にしなければならない。これは、通常、付加的な官能基族の装置と、更に合成の段階とを含む。

この関係において、本発明は、ある特定の部位でそれらに対する構造を構成するために、用いられた分子に対する選択的「メモリ」を有する「分子フィンガープリント」として公知である最近開発された材料を用いることを提案す

る。これらは、

- ・第1の段階において、重合できるモノマと架橋物質の存在においてゲージとして提供する分子の培養又はイオン種G'が、相補的相互作用の開発に達するために実行され、
- ・第2の段階において、モノマーゲージ複合体の周辺に重合され、
- ・最後に種G'が抽出される

という原理に従って得られる材料である。

この最後の段階の後で、架橋マクロ多孔性材料は、生物学的システムによって提案されたこれらに閉ざされる親和性及び選択性を有して、立体及び官能配置が種G'と同じか又は非常に類似する新しい分子Gの連続する結合に完全に適合する空洞を有して得られる。

より正確に、本発明は、このような材料と、媒体が変化した際、特に、本場合において、「分子フィンガープリント」と称される材料がタイプGの分子を捕獲した際に、媒体内で又は媒体の表面で伝搬が影響されるかもしれない音波による検出とを用いる化学センサに関する。

従って、本発明の主題は、従って、音波トランスデューサ及び感応層を備えており、種Gについて選択的な化学センサにおいて、感応層は、立体及び官能配置が空洞内の種Gを捕獲するために特に適した空洞を有する架橋マクロ多孔性材料からなることを特徴とするものである。

この架橋マクロ多孔性材料は、分子及び／若しくはイオ

ンのタイプである種G、又は所与の化学量論の分子及び／若しくはイオンの組み合わせである（Gに類似の）G' の存在する中で架橋できる1つ又はそれ以上のモノマを備える組成の重合によって得られた、高度に架橋された有機ポリマであるのが好ましい。

本発明による化学センサのトランスデューサは、効果的に2つの電極間に挿入された圧電材料を備えている容積音波トランスデューサでもよく、電極の少なくとも1つが感応層で覆われている。

本発明による化学センサのトランスデューサは、効果的に表面波トランスデューサでもよい。

この場合において、トランスデューサは、2つの組み合わせすだれ電極が配置された圧電材料を備えてもよく、表面（S）によって分離され、この感応層が表面（S）上に配置されている。

圧電材料の表面又は（容積波トランスデューサの場合の）電極の表面と感応層の接着を増進するために、前記表面は、感応層／支持層のインタフェースで作られるべく特有に表面が結合できる層L2で予め覆われてもよい。

本発明の主題は、また、化学センサの組み合わせの製造のための方法において、  
音波の伝搬を可能にする基板（S）の表面に、

- ・基板の第1の領域（A1）を遊離して残す第1のマスクの作用を通して、分子フィンガープリント材料（I）の第1の構成部分を用意することと、

- ・基板の第2の領域（A2）を遊離して残す第2のマスクの作用を通して、ゲージ分子のない架橋された材料（II）の第2の構成部分を用意することと、

- ・音波誘発及び／又は受け取りの手段の各領域（A1、A2）の一方の側に用意することと

を含むことを特徴とするものである。

本発明による他の態様において、

- a) フトリソグラフィ用の第1の樹脂層(R1)、金属層(M1)及びフトリソグラフィ用の第2の樹脂層(R2)を交番させて音波の伝搬ができる基板(S)上に用意する段階と、
  - b) 第1の領域(A1)内の第2の樹脂層を除去する段階と、
  - c) 第1の領域(A1)内の金属層をエッチングする段階と、
  - d) 第1の領域(A1)内の第1の樹脂層と、第2の樹脂層の可能性のある残りとをアタックする段階と、
  - e) 第1の樹脂層のアタック中に第1の領域内の基板を露光する段階と、
  - f) 第1の領域内の基板上における、分子フィンガープリント材料からなる第1の構成部分(I)を用意する段階と、
  - g) 第3の樹脂層(R3)を用意する段階と、
  - h) 第2の領域(A2)内の第3の樹脂層(R3)を除去する段階と、
  - i) 第2の領域(A2)内の金属層をエッチングする段階と、
  - j) 第2の領域内の第1の樹脂層と、第3の樹脂層の可能性のある残りとをアタックする段階と、
  - k) 第1の樹脂層のアタック中に第2の領域内の基板を露光する段階と、
  - l) 第2の領域内の基板上における、ゲージ分子なしに架橋された材料からなる第2の構成部分(II)を用意する段階と、
  - m) 金属層(M1)及び第1の樹脂層(R1)を除去する段階と
- を含んでいる。

第2の構成部分(II)は第1の構成部分(I)と組成が同じ材料からなるが、ゲージ分子なしに重合されかつ架橋される。

本発明がより理解できるであろうし、別の効果は、任意の限定を含むことなしに、かつ添付図を用いて与えられた以下の説明を読めば明らかになるであろう。

・図1は、容積波トランスデューサを用いた本発明によるセンサの一例を説明している。

・図2aは、表面波トランスデューサを用いた本発明によるレイリー波のタイプのセンサの一例を説明している。



- ・図2 bは、レイリー波の伝搬を説明している。
- ・図3は、表面波トランスデューサを用いた本発明によるラム波のタイプのセンサの他の例を説明している。
- ・図4 aは、表面波トランスデューサを用いた本発明によるラブ波タイプのセンサの例を説明している。
- ・図4 bは、中間層内のラブ波の伝搬を説明している。
- ・図5は、ラブ波タイプの音波が網構造の提供によって得られた本発明によるセンサの一例を説明しており、
  - ・図5 aは、網  $r_m$  とすだれ電極  $S E_1$  及び  $S E_2$  とを概略的に表しており、
  - ・図5 bは、このセンサの一部分を概略的に表している。
- ・図6は、ただ1つの種  $G$  が捕獲できる、2つの同じトランスデューサの組み合わせを概略的に表している。
- ・図7は、図6に説明された組み合わせを得ることができるようにする製造方法の一例を説明している。

本発明による化学センサは、分子フィンガープリント材料の感応層と音波トランスデューサとの組み合わせから生ずる。これらの材料は、非常に良い機械的、熱的及び化学的な安定度を有し、かつ特に簡単になる効果を有しており、バイオセンサに用いられる材料と比較して実現するのに安価となる。従って、広い温度範囲に渡って用いられ、水及び有機相内か又は周囲空気内に等しく用いられ得る優れた効果を有する。

分子フィンガープリント材料及び音響トランスデューサの組み合わせは、特定の物理特性（電気化学特性、偏光等）が変更されなくてもよいが、質量の変化（分子の捕獲又はそれ以外）が音波の伝搬の変化を必然的に誘発する限り

、特に感応センサを開発することができるようになる。更に、音波デバイスは、一般に、堅固で、感応的で、安価となる。

本発明の第1の形態において、化学センサは、圧電材料からなる容積波トランスデューサを備えている。これは、図1に説明されているように、2つの電極に

適合した水晶又は別の圧電材料からなる基板となり得る。分子フィンガープリント材料は、電極の1つに、又はそれらの両方に配置されている。このようにして開発されたデバイスは、周波数が測定もできる共振子を構成する。主材料の中で、選択的な検出が望まれる分子の吸収又は吸着は、質量 $\Delta m$ の増加によって反射され、かつこのように作られた共振子の共振周波数の変化に導く。

この周波数変化は、以下のSauerbrey式によって第1の近似値で与えられる。

$$\Delta F = -2 F^2 \Delta m / \rho_q V_q A$$

Fは共振子の周波数(Hz)

$\rho_q$ は圧電材料の密度

$V_q$ は音波の伝搬速度(m/s)

Aは感応表面の領域(m<sup>2</sup>)

本発明の第2の形態において、化学センサは圧電材料からなる表面波トランスデューサを備えており、感応的分子フィンガープリント材料の層がデポジットされる間に、2つの組み合わせすだれ電極SE<sub>1</sub>及びSE<sub>2</sub>が配置される。

組立は遅延線から構成し、音波は特定の遅延で第2のすだれ電極SE<sub>2</sub>に伝搬する第1のすだれ電極SE<sub>1</sub>によって放出され、位相変化によって反射される。出力信号及び入力信号を再結合することによって、出力信号が入力信号と共に位相内に増幅されかつ配置され、振動回路が作り出された特性の共振周波数 $f_1$ を有する。表面音波の伝搬の状態が2つのすだれ電極の間で変化させられる際、誘発される位相変化はもはや同じではなく、振動回路はもはや同じ周波数 $f_1$ で共振しないけれども、周波数 $f_1$ で共振する。

本発明によるセンサにおいて、周波数の変化の分析は、感応層による分子の捕獲をモニタすることができるようになる。これに対する理由は、表面音波の伝搬の変更を引き起こす質量の変化によって反射される。

圧電媒体の表面で伝搬するレイリー波が、液体培地内で減衰されることに注目すべきである。従って、レイリー波タイプの表面波化学センサが溶液内で用いられる際、

- ・第1の段階において、振動子の共振周波数は乾いた状態で決定される

- ・次に、センサは、分析すべき溶液と平衡に置かれる
  - ・センサは、非特定に吸収された分子を除去するために、少量の純な溶媒で抽出されかつ洗い落とされる
  - ・センサは、不活性ガスの噴射の下で乾かされる
  - ・周波数において生じる変化が測定される
- といういくつかの段階で進めるのが好ましい。

本発明による化学センサは、ラム波タイプの表面波トランスデューサを効果的に備えることもでき、この波は、圧電材料の薄い厚さの提供によって発生される。感応層は、圧電材料の薄膜の表面において、すだれ電極の側か又はすだれ電極の反対側かの上にデポジットされ得る。この態様は、1つの分子フィンガープリント材料のみが分析すべき培地と接触するように、全デバイスをカプセル化することができるようにする効果を有する。従って、金属電極、圧電材料及び任意の関連したエレクトロニクスは、この培地に接触して発生することもできる化学的アタックに対して保護される。

図3は、予めシリコン窒化物のアタック保護層がデポジットされたシリコン基板の背面上の異方性エッチングによって得られたデバイスと、アルミニウム膜によって分離され、亜鉛酸化物圧電材料又はアルミニウム窒化物圧電材料の層との一例を説明している。従って生成された膜の厚さは、およそ $3\mu\text{m}$ となる。

本発明の他の形態によれば、化学センサは、ラブ波タイプの表面音波トランスデューサを備えており、この波は、圧電材料と感応層(L)との間に位置された中間材料(層L1)内を伝搬する。そしてこの中間材料内の音波の伝搬速度は、圧電材料内の音波の伝搬速度よりも遅い。この中間層は、一般にシリカ、金、アルミニウムから作られることもできる(Stevenson, A.C.; Gizeli, F; Goddard, N.J. and Lowe C.R., Sens. Actuators B., 13-14(1993), 63 6-637) (図4a及び図4b)。

中間層は、圧電材料の表面に音波を閉じ込めるために用いられる金属網構造によって置き換えられることもできる。このようなデバイスは、図5a及び図5b

に概略的に表されている。この場合において、シリカの非常に薄い層は、2つの組み合わせだれ電極（SE<sub>1</sub>、SE<sub>2</sub>）及び網構造（r m）が予め作り出した圧電材料上にデポジットされてもよい。シリカのこの層は、噴霧又はプラズマに支持された相化学蒸着によって得られてもよく、その基は感応層の接着を促進するためにある。

例えば、温度変動に係合された疑似影響を取り除くために、ただ1つ感応層で覆われた2つの同じトランスデューサデバイスを組み合わせ、かつ差のある測定を実行することは、一般に効果的である。この場合において、図6に従って、追加の効果は、2つのトランスデューサ上の差のある測定を実行することによって得られてもよい。これらトランスデューサは、一方が分子フィンガープリント材料（材料I）で覆われ、他方がゲージ分子（材料II）なしに重合されかつかつ架橋された同じ組成の材料で覆われていることを除いて同じである。これに対する理由は、分子フィンガープリント材料が、検出すべき被検体に適合した特定の結合部位の近くにおいて、他の分子を結合できる非特定部位を有することができることである。他方において、材料IIは非特定部位のみを備えている。従って、被検体以外の分子のためにあるかもしれない干渉を減らすことができ

、非特定の相互作用によって感応層に結合されることになる。

最後に、複数の異なる被検体の検出及び量化に適合したシステムとなるように、様々の分子フィンガープリント材料で覆われないいくつかのトランスデューサを組み合わせることは効果的となるであろう。

一般に、分子フィンガープリント材料は、膜の形成に用いられるのが好ましい。これらの膜は、原位置の重合によって、ゲージ（G）、1つ（又はそれ以上）の重合又は縮重合できる官能基の（複数の）モノマ（M）、1つ又はそれ以上の架橋する（複数の）物質及び1つ（又はそれ以上）の重合（複数の）初発因子（A）として提供する分子を備えている液体混合物から効果的に作りだされる。これら様々な構成部分は、任意的に溶媒内で分散せられる。次に、前記混合物は、遠心分離によって、又は可能な溶剤の蒸発の後で、試薬の定まったデポジションを得ることのできる任意の手段によってデポジットされてもよい。重合は、熱

的に、又はより静的で光化学的に実行されてもよい。この取り組みは、より速く、適度な温度で実行することができるという効果を提案しており、これはゲージ分子の分解のリスクを制限する。

ゲージとして提供する分子（G）は、一般に、イオン、生物学的又は合成起源の有機分子、ポリペプチド、ポリヌクレオチド、多糖類、選択的に検出する値にすることもできる任意の他の化学種であってもよい。

官能基モノマ（M）は、重合又は重縮合反応を受けることができる少なくとも1つの断片と、ゲージ分子を有する、水素結合、イオン結合、配位結合、可逆共有結合又は十分なエネルギーの可逆結合の別のタイプを確立することができる少なくとも1つの断片とを含む分子が好ましい。アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル、2-ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル、1-アザ-5-ヒドロキシメチル-3,7-ジオキサニド（3,3,0）オクタンアクリル酸エステル、ビニルピリジン、ビニル酢酸及び4-ビニルフェニルホウ素酸は、このような官能基モノマの例である。

架橋物質（R）は、官能基モノマと両立できる少なくとも2つの重合又は重縮合の族を有する分子であるのが好ましい。エチレングリコールジアクリル酸エステル又はジメタクリル酸エステル、1,4-ブテンジオールジアクリル酸エステル、1,2-ビス（N,N'-アクリルアミド）エタン、1,4-ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパン（2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール）トリアクリル酸エステル又はトリメタクリル酸エステル、及びペンタエリトリールトリアクリル酸エステルは、任意の制限が含まれることなく与えられた架橋物質の例である。

重合の初発因子は、熱的又は放射の影響の下のどちらか

で、1つ又はそれ以上の活性従属種を形成することができる化学種である。このような初発因子は、当業者によれば周知である。簡単に述べられる例は、

・アゾビスニトリル、基質アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾイルオキシ

ム、ホスフィン酸化物及び過エステルのようなラジカル重合初発因子

・アクリルジアゾニウム塩又はオニウム塩、チアプリリウム誘導体及びフェロセニウム塩のようなカチオン重合初発因子

である。

分子フィンガープリント材料の接着を高めるために、トランスデューサの表面は、デポジションより前に効果的に官能化されてもよい。この動作の目的は、トランスデューサの表面における原子とコーディングの分子との間で共有結合の成立を可能にし、又は促進することになる。官能化すべく表面が、シリカ、シリコン窒化物又はオキシ窒化物、リチウムニオブ酸塩、アルミニウム酸化物、チタニウム、ジルコニウムからなるとき、Xが可加水分解族（一般にアルコキシ、アキロキシ若しくはアミン族又は塩素原子）であり、RがモノマMと反応することができる機能を有する非可加水分解族有機族であるとして、一般式  $R_n Si X_{(n-4)}$  のシランは、カップリング剤として用いられることもできる。例として、デポジットすべきポリマが、アクリルモノマに基づくなら、3-N-（3-アクリロキシー-2-ヒドロキシプロピル）-アミノプロピルトリエソキ

シシラン、3-メタクリロキシトリメタオキシプロピルシラン又は3-メタクリロキシトリエソキシプロピルシランが用いられてもよい。金表面は、R及びR'が、必要とするなら、モノマMと反応することができる基を有する非加水分解有機族であるRSH又はRS-SR'のタイプのカップリング剤を用いて官能化されてもよい。2-メタクリロイロキシエチルメチルニ硫化物は、アクリルタイプのモノマMの存在内で重合され得る非可加水分解有機族を有するRS-SR'タイプの物質の一例である。1,1-ヒドロキシウンデカンエチオールは、Rが非可加水分解と非重合できる有機族であるRSHタイプの物質の一例であり、この物質は全表面にアクリルポリマの接着を増進することは公知である (Konstadinidis, K.; Evans, J.F.; Tirrell, M. and Nuzzo, R., Polym. Prepr. 31(2), 525-6(1990))

#### 例1

容積音波トランスデューサは、直径16mmの円筒形AT水晶から用意される

。直径9 mmの金電極は、シリンダの基底の各々上に噴霧することによってデポジットされ、6 MHzで振動する共振子を生成するようになる。組立は、クロロホルムに（Ederlenらによって記述された方法（Ederlen, C.; Haussling, L.; Naumann, R.; Ringsdorf, H.; Wolf, H.; Ynag, J. Langmuir(1994)), 10, 1246-1250)により用意された）2メタクリロイロキシメチル二硫化物の1 mMの溶液内に24時間浸され、クロロホルムで洗

い落とされ、乾かされる。通常、アトラジンの5 mmolと、N, N-ジメチルアミノエチルメタクル酸エステル（10 mmol）と、メタクリル酸（10 mmol）と、エチレングリコールのジメタクル酸エステル（60 mmol）と、蒸留されたクロロホルムの15 mlの2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）の140 mgとを備えている、4℃で脱気され冷気された1滴の溶液が、電極の1つの官能基化された表面上にデポジットされる。シリコンに基づく（Petrarch™ Glaselad™ 6Cタイプの）式を用いて、予め覆われたガラススライドが、均一膜を形成するように滴下して置かれる。デバイスは、45℃で15時間、換気されたオープン内に置かれる。次に、メタノールで酢酸の20%の溶液が最後に純メタノールを用いて、ガラススライドが除去され、デバイスが数時間洗われる。そして最後に、アルゴンの流れの下で乾かされる。振動子は、可変利得増幅器のフィードバックループ内に挿入される。利得の値は、振動を維持するために必要となり、かつ振動周波数が同時に測定される。組立は、共通に用いられる除草剤であるアトラジンの検出に適したセンサを構成する。

## 例2

トランスデューサは、ST水晶基板上の串形の組み合う金属電極（2500 Åの厚さ、50指/電極、80 λ開口及び中心-中心距離125 λの蒸化されたアルミニウム）のデポジションと、これに続くPECVDによってシリカ

SiO<sub>2</sub>の層のデポジションによって得られた2つのラブ波遅延線から作られる。基板の配向は、所望のモードがX軸に平行な偏光を有する面YZに伝搬するように選択される。シリカの層の厚さは1.48 μmである。波長λは32 μmで

ある。各遅延線は、外部参照記号の参照によって利得の自動制御用デバイスに適合した可変利得増幅器のフィードバックループ内へ挿入される。表面にメタクリル族を移植するように、これらの線の1つの表面は親水性からなり、従ってトリエチルアミンの存在の中でメタクリルオキシプロピルトリメトオキシシランで処理される。この動作及び以下の動作中に、トランスデューサの残りは、処理すべき領域を脱灰するように、フォトリソグラフィで共通に用いられるタイプのマスク樹脂を用いて保護される。溶液の1滴は、官能化された領域にデポジットされるもの前述した例の組成と同じになる。シリコンに基づく(Petrach™ Glascela d™ 6Cタイプの)式を用いて予め覆われたガラススライドは、均一膜を形成するように前述の通り滴下して置かれる。処理の残りは、前述の例のように実行される。製造は、熱いアセトンでの通常の溶解方法に従って、露出した残りに必要とされる領域を保護するために提供された樹脂を除去することによって完了される。

### 例3

図6に表されているようなデバイスは、図7に説明された段階の順序によって製造されることもできる。基板は、分子フィンガープリント材料の少なくとも1つの異なる材

料L及びL'で覆われた2つの遅延線を含む。組み合う電極は、材料Lを含む遅延線用の $SE_1 - SE_2$ と、材料L'を含む遅延線用 $SE_1 - SE_2$ との各々の遅延線に係合される。このデバイスを製造するための方法は、以下のようにもできる。

2つの線は、気化によってデポジットされたアルミニウムの $1000\text{Å}$ の層M1によって分離された(Shipley Microposit™ タイプの)フォトリソグラフィ用の正の樹脂R1及びR2の2つの層で最初に覆われている。アルミニウムは、第1の遅延線上に露出して置かれ、エッチングされる(段階a)からc)。従って形成されたマスクを通してのフォトリソグラフィの第2の段階は、第1の遅延線において基板に露出して置くことができるようにする(段階d)及びe)。

(図中に暗くトレースされた分子フィンガープリント材料である)材料Iの層は



、前述の例（段階f））内に用意されている。この層は、アルミニウムのレベルの下へ反応イオンエッチング（RIE）によってはぎ取られる。（図内に明るくトレースされた）材料IIのデポジションの達成するように、新しい樹脂層R3がデポジットされ（段階h））、全体の処理が繰り返される（段階i）からo））。材料II、料Iと同じ組成の材料でもよいが、ゲージ分子なしに架橋され、更に特定の結合する部位を有さない。それは、他の分子フィンガープリント材料にもできる。段階i）からo）は、マルチセンサデバイスを作り出すために必要とする同じ時間で繰り返すことができ

る。製造は、通常の方法に従って、樹脂の残留層を除去することによって完了される（熱いアセトン内での溶解）。アルミニウム膜はまた、この動作中に除去される。

【図1】

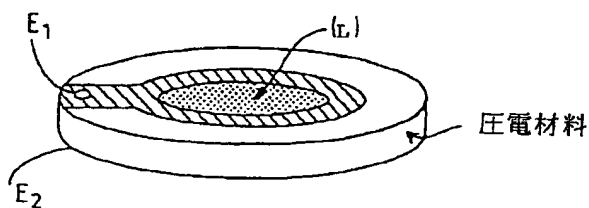


FIG. 1

【図2】

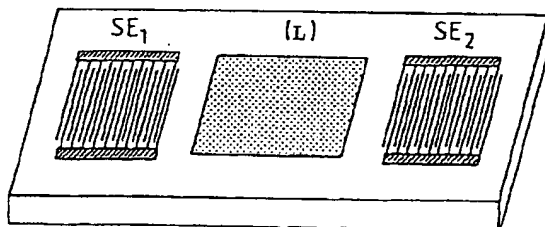


FIG. 2a

【図2】

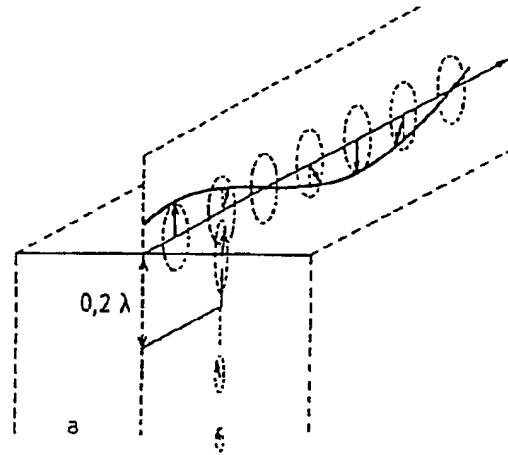


FIG. 2b

【図3】

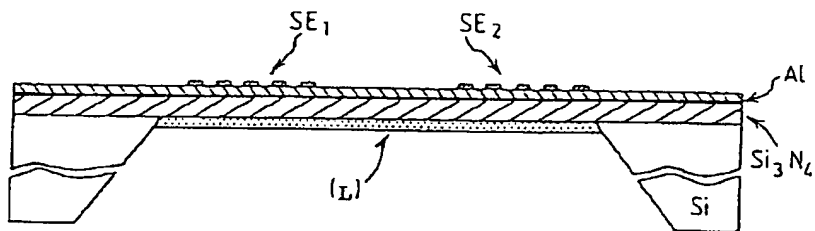


FIG. 3

【図4】

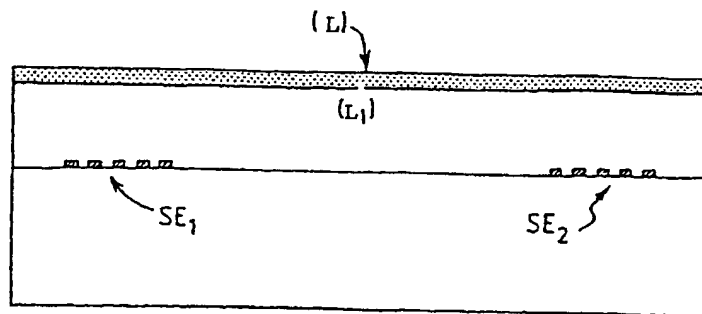


FIG. 4a

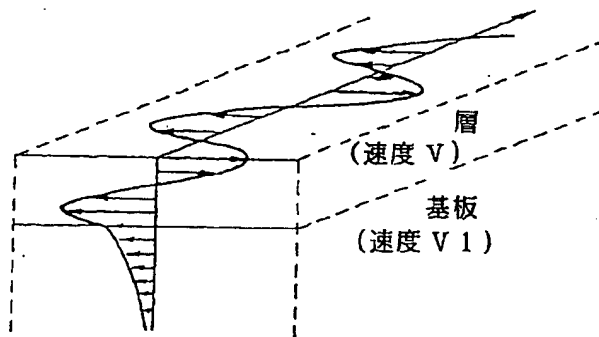


FIG. 4b

【図5】

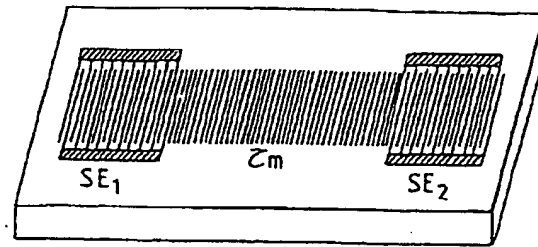


FIG. 5a

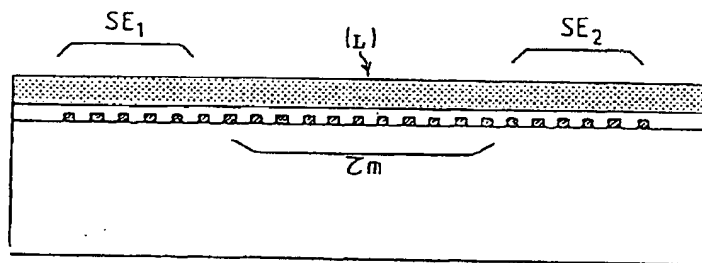


FIG. 5b

【図6】

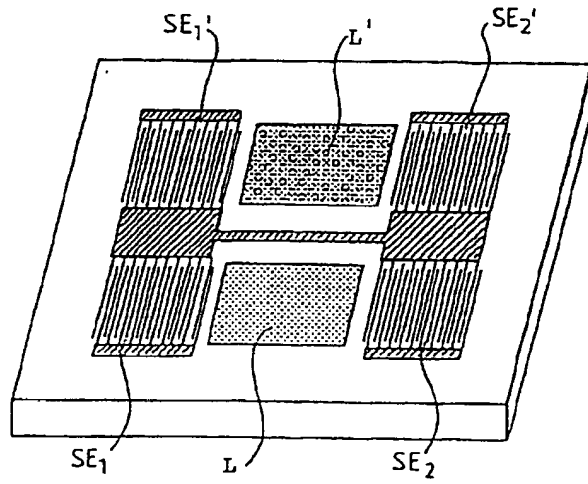


FIG. 6

【図7】

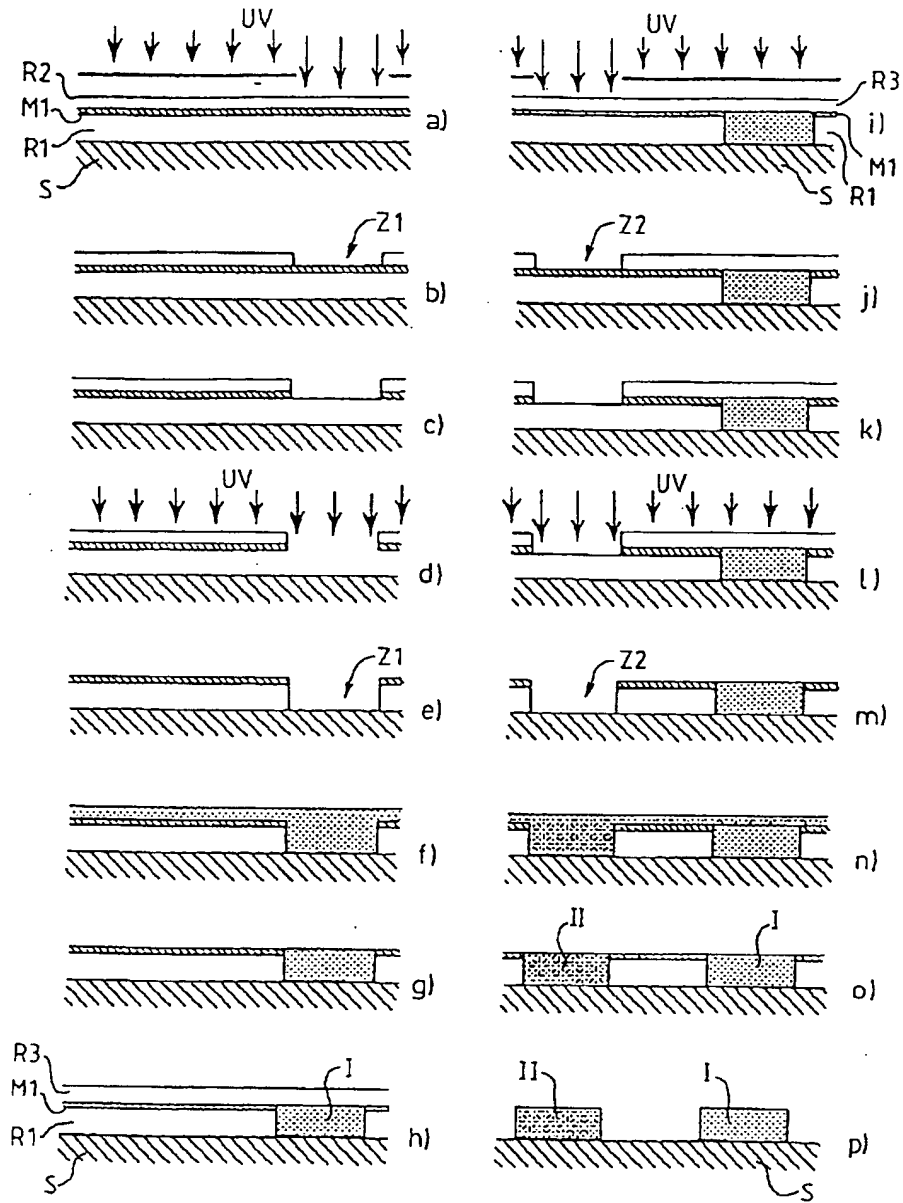


FIG. 7

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.  
PCT/FR 96/08267

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 G01N29/08 G01N29/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 151 110 (BEIN THOMAS ET AL) 29 September 1992 see claims 1,4,5,7 ---	1-3,5,8,9
A	INTERFACE, vol. 3, no. 4, 21 December 1994, PENNINGTON NJ, USA, pages 38-44, XP000495367 RICCO A J: "SAW CHEMICAL SENSORS" see the whole document ---	1-8
A	EP,A,0 564 070 (MARCONI GEC LTD) 6 October 1993 see column 2, line 2 - column 3, line 25 --- -/-	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "R" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  5 June 1996		Date of mailing of the international search report  04.07.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 451 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Kouzelis, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/FR 96/00267

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SENSORS AND ACTUATORS B, vol. B22, no. 1, 1 October 1994, pages 37-45, XP000486464 PFEIFER K B ET AL: "POLYMER-COATED SURFACE ACOUSTIC WAVE MONITORING OF CCL4 IN A STEAM REFORMING REACTOR" see the whole document ---	1-8
A	EP,A,0 542 469 (HEWLETT-PACKARD) 19 May 1993 see the whole document -----	1,8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 96/00267

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5151110	29-09-92	US-A- 5224972	06-07-93
EP-A-0564070	06-10-93	GB-A- 2265982	13-10-93
		JP-A- 6018495	25-01-94
EP-A-542469	19-05-93	US-A- 5283037	01-02-94
		JP-A- 5240762	17-09-93
		US-A- 5306644	26-04-94

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**